学校编码：10384　　　　　　　　　　　　　　　　分类号____密级____

学号：200720120153313　　　　　　　　　　　　　　　　UDC____

厦门大学

博 士 学 位 论 文

YAG:Ce^{3+}和 YAGG:Ce^{3+}荧光粉及透明陶瓷的制备与性能研究

Synthesis and properties of YAG:Ce^{3+} and YAGG:Ce^{3+} phosphors and transparent ceramics

强耀春

指导教师姓名：余煜玺教授

专 业 名 称：材 料 学

论文提交日期：2016 年 05 月

论文答辩时间：2016 年 05 月

学位授予日期：2016 年 　月

答辩委员会主席：陈文哲

评 阅 人：____________

2016 年 05 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外，该学位论文为（　　　　　　　　　　　）课题（组）的研究成果，获得（　　　　　　　　　　　）课题（组）经费或实验室的资助，在（　　　　　　　　　　　）实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人（签名）：

年　　月　　日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（　　　）1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于　年　月　日解密，解密后适用上述授权。

（　　　）2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年　月　日

摘 要

由于白光 LED 具有高效、环保、寿命长等优异性能，其被认为是继白炽灯和荧光灯之后的下一代照明光源。在白光 LED 中，荧光材料起着光转换的作用，是一种非常关键的材料。本论文针对 YAG:Ce^{3+}荧光粉、YAG:Ce^{3+}透明陶瓷以及 YAGG:Ce^{3+}荧光材料进行了制备和发光性能方面的研究，具体内容如下：

（1）分别以 CeF_3 和 CeO_2 为铈源，采用固相反应制备了一系列 YAG:Ce^{3+}荧光粉。以 CeF_3 为铈源在 1350℃就能制备出纯相 YAG:CeF_3 荧光粉，而以 CeO_2 为铈源则需要在 1450℃才能制备出纯相 YAG:Ce_2O_3 荧光粉；1540℃制备出的 YAG:CeF_3 荧光粉量子产率高达 91%，而 YAG:Ce_2O_3 荧光粉的只有 80%；在 150℃时，YAG:CeF_3 荧光粉和 YAG:Ce_2O_3 荧光粉的发光强度分别能保持其在 25℃时的 85%和 86%。

（2）采用真空烧结法制备了 YAG:CeF_3 透明陶瓷和 YAG:Ce_2O_3 透明陶瓷，研究了不同的粉体制备温度和陶瓷烧结温度对陶瓷样品晶相、微观结构以及透光率的影响。经过对比发现，无论是以 CeO_2 为铈源还是以 CeF_3 为铈源，采用 1400℃保温 4h 制备出的粉体在 1650℃真空烧结 4h 获得的 YAG:Ce^{3+}陶瓷的透光率最高；在最佳制备条件下，1mm 厚的 YAG:CeF_3 透明陶瓷在 550nm 处的透光率为 50.5%，而 1mm 厚的 YAG:Ce_2O_3 透明陶瓷在 550nm 处的透光率只有 45.4%。

（3）系统地研究了 Ga_2O_3 含量对 YAGG:Ce^{3+}荧光粉的荧光光谱，荧光量子产率和荧光热稳定性的影响。实验结果表明，随着 Ga_2O_3 含量的增加，YAGG:Ce^{3+}荧光粉的发射光谱不断蓝移，荧光量子产率和荧光热稳定性持续下降，其中 $Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$:0.06$Ce^{3+}$的性能表现良好。$Ce^{3+}$在 $Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ 基质中的临界浓度约为 2%，临界距离约为 19Å；$Y_{2.94}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$:0.06$Ce^{3+}$荧光粉的荧光热稳定性和荧光量子产率能与市售 $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+}的媲美，远胜于市售$(Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu^{2+}的荧光热稳定性和荧光量子产率；在 1600℃的真空环境中（1.5×10^{-3}Pa）烧结 4h 可以制备出在 530nm 处透光率大于 45%的 $Y_{2.94}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$:0.06$Ce^{3+}$透明陶瓷（双面抛光，厚度为 1mm），该透明陶瓷有望应用于远程激发型高显色指数白光 LED。

关键词：白光 LED；YAG:CeF_3；YAGG:Ce^{3+}

Abstract

Due to its high efficiency, environmental friendliness and long lifetime, white light emitting diodes (LEDs) has been considered as a next generation lighting source after incandescent and fluorescent lamps. Playing a role in light conversion, phosphor is one of the key materials in white LEDs. In this thesis, the preparation and luminescence properties of YAG:Ce^{3+} phosphor, YAG:Ce^{3+} transparent ceramics and YAGG:Ce^{3+} phosphor were studied. The main contents are as follows:

(1) A series of CeF_3-doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG:CeF_3) phosphor and CeO_2-doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG:Ce_2O_3) phosphor were successfully synthesized by a solid-state reaction method. The pure phase YAG:CeF_3 phosphor can be obtained at 1350 ℃, which is much lower than that of synthesizing the pure phase YAG:Ce_2O_3 phosphor (1450 ℃). The luminescence quantum yield (QY) of YAG:Ce_2O_3 phosphor prepared at 1540 ℃ for 4h is just 80%, but the QY of YAG:CeF_3 phosphor prepared at 1540 ℃ for 4h is as high as 91%. At 150 ℃, the luminescence intensity of YAG:CeF_3 phosphor and YAG:Ce_2O_3 phosphor maintains 85% and 86% of that measured at 25 ℃, respectively.

(2) Transparent YAG:CeF_3 and YAG:Ce_2O_3 ceramics were successfully prepared by using vacuum sintering method. The effect of synthesis temperature of the powder and sintering temperature of the ceramics on the crystal phase, microstructure and transmittance of the ceramic samples was investigated in detail. It was found out that the transmittance of the ceramics sintered at 1650 ℃ for 4h by using the powders (whether YAG:CeF_3 or YAG:Ce_2O_3) prepared at 1400 ℃ for 4h is the highest. Under the optimum preparation conditions, the transmittance at 550 nm of the transparent YAG:CeF_3 ceramic (thickness of 1mm) is 50.5%, but the transmittance at 550 nm of the transparent YAG:Ce_2O_3 ceramic (thickness of 1mm) is only 45.4%.

(3) The effect of Ga_2O_3 concentration on excitation and emission spectra, QY and luminescence thermal stability of YAGG:Ce^{3+} phosphors were investigated in detail. With the increase of Ga_2O_3 concentration, the emission spectra of YAGG:Ce^{3+} show a continuous blue

shift, its QY and luminescence thermal stability continuously decline. $Y_{2.94}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$:0.06$Ce^{3+}$ shows relatively good performance. The critical concentration and critical distance of Ce^{3+} ions in $Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ host is about 2% and 19 Å, respectively. The QY and luminescence thermal stability of $Y_{2.94}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$:0.06$Ce^{3+}$ phosphor are just a little worse than those of a commercial $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} phosphor but much better than those of a commercial $(Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu^{2+} phosphor. The transparent $Y_{2.94}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$:0.06$Ce^{3+}$ ceramic can be prepared at 1600 ℃ for 4 h under vacuum (1.5×10^{-3} Pa) environment, its transmittance at 530 nm is more than 45% (double faces polished, thickness of 1 mm). The transparent ceramic is expected to be applied to the remote excitation type high color rendering index white LEDs.

Keywords: White LEDs; YAG:CeF_3; YAGG:Ce^{3+}

目 录

Table of contents

第一章 绪论

纵观人类照明光源的发展历史，在很长一段时间里，篝火、油灯、蜡烛是人类的主要照明光源。直到 19 世纪 80 年代初，商品化的白炽灯使人类从火光照明时代跨入了电气照明时代。继白炽灯之后，荧光灯逐渐变成了照明领域的主流光源。随着科技的不断进步，1996 年日本日亚化学工业株式会社（日亚化学）成功地开发出了基于蓝色发光二极管（light emitting diode，LED）的白光 LED，从此白光 LED 很快商品化并得到了快速发展。如图 1.1 所示，目前白光 LED 已经被广泛地应用于室内照明（图 1.1a）、户外照明（图 1.1b）、显示器背光照明（图 1.1c）和交通工具照明（图 1.1d）等领域。

图 1.1 白光 LED 的主要应用领域：室内照明（a）、户外照明（b）、背光照明（c）和汽车照明（d）

Fig. 1.1 Lighting application fields of white LEDs: indoor lighting (a), outdoor lighting (b), backlighting (c) and automotive lighting (d)

1.1 白光 LED

1.1.1 白光 LED 简介

通常所谓的白光 LED 并不是指直接发白光的单个 LED，而是指以多个不同颜色的